

MODIFIED SILK POWDER-FIXED CLOTH AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP5078979
Publication date: 1993-03-30
Inventor(s): YAMAMOTO ATSUSHI; others: 04
Applicant(s):: KANEBO LTD; others: 01
Requested Patent: ☐ JP5078979
Application Number: JP19910328046 19911115
Priority Number(s):
IPC Classification: D06M15/15 ; D06M15/19
EC Classification:
Equivalents: JP2660981B2

Abstract

PURPOSE: To obtain the title cloth having excellent silk touch feeling by reducing crystallinity of a natural silk yarn and fixing pulverized modified silk powder on the fiber surface at a specific amount.
CONSTITUTION: Using cocoon, cocoon waste, silk spun yarn waste, etc., as a raw material, sericin is removed and silk is regenerated from a sericin removed silk fibroin solution dissolved in a solution of salts, preferably of calcium, etc., and dried and pulverized to provide finely powdered silk powder having crystallinity modified into $\leq 1/2$ of a natural silk yarn and having $\leq 5\mu\text{m}$ volume average particle diameter. Then the silk powder is applied to the fiber surface of natural or synthetic fiber, etc., as dispersion of water or organic solvent and the applied fiber is heat-treated and fixed or a dispersion to which a synthetic resin emulsion (e.g. acrylic resin) or the resin emulsion and further a water soluble high polymer are added is applied to the applied fiber and the fiber is thermally fixed to provide the cloth having silk touch feeling. Furthermore, by the addition of the water soluble high polymer to the cloth water absorbing cloth rich in washability is provided.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

特開平5-78979

(43) 公開日 平成5年(1993)3月30日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D06M 15/15				
15/19				
// D06M101:02				
101:16				
	7199-3B	D06M 15/15		
	審査請求	未請求	請求項の数 3	(全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-328046	(71) 出願人	000000952 鐘紡株式会社 東京都墨田区墨田五丁目17番4号
(22) 出願日	平成3年(1991)11月15日	(71) 出願人	000104308 カネボウ絹糸京美人株式会社 京都府京都市下京区新町通七条下ル東塩小路町598番地2
(31) 優先権主張番号	特願平3-210207	(72) 発明者	山本 惇 滋賀県彦根市清崎町515-39
(32) 優先日	平3(1991)7月25日	(72) 発明者	井田 俊也 奈良県法蓮仲町1004番地
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	佐野 準治 兵庫県尼崎市富松町3丁目39番28号
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改質シルクパウダー固着布帛及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 本発明は、繊維表面に結晶化度を天然絹糸の1/2以下に改質した、体積平均粒子径が5 μ 以下である微粉体状改質シルクパウダーが布重量に対して0.05~5.0%固着している特殊風合加工布帛であり、その製造方法は、前記微粉体状改質シルクパウダーの水または有機溶媒分散液或は合成樹脂エマルジョンを添加した液または、前記分散液に水溶性高分子重合体を添加した加工液を布帛に付与し、乾熱又は湿熱処理することを特徴とする。

【効果】 本発明により得られたシルクパウダー分散液の分散性及び経時的な分散安定性が非常に良好であり、繊維加工に適用し、特殊風合加工として、シルクタッチの好ましい感触の製品が得られる。さらに水溶性高分子重合体の添加によって得られる製品に吸水性を付与することができ、しかも固着性、吸水性共に洗濯耐久性の優れた布帛を提供することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 繊維表面に結晶化度を天然絹糸の 1/2 以下に改質した、体積平均粒子径が 5 μ 以下である微粉体状改質シルクパウダーが布重量に対して 0.05 ~ 5.0 % 固着している特殊風合加工布帛。

【請求項 2】 結晶化度を天然絹糸の 1/2 以下に改質した、体積平均粒子径が 5 μ 以下である微粉体状改質シルクパウダーの水または有機溶媒分散液或は合成樹脂エマルジョンを添加した液を布帛に付与し、乾熱又は湿熱処理することを特徴とする、微粉体状改質シルクパウダー固着布帛の製造方法。

【請求項 3】 結晶化度を天然絹糸の 1/2 以下に改質した、体積平均粒子径が 5 μ 以下である微粉体状改質シルクパウダーの水または有機溶媒分散液に水溶性高分子重合体を添加した加工液を布帛に付与し、乾熱又は湿熱処理することを特徴とする、微粉体状改質シルクパウダー固着布帛の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は微粉体状改質シルクパウダー加工布帛及び、その製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 絹は静かな深い光沢、やわらかい風合、優美なドレープ性等、他の繊維の追随を許さない独特の高尚、優雅な品格を持つものであり、繊維の中でも頂点素材として高く評価されている。そのため絹以外の繊維に絹の特性を付与する加工法が多数提案されている。例えば、ポリエステル繊維では原繊の断面形状を丸型から異形に変化させたり、デニールをファイン化したり、多種デニールの混織系にしたり、異収縮系の組合せであったり種々提案されている。又、アルカリ処理により減量し風合をソフトに仕上げる等の方法がある。ナイロンでは有機酸による減量加工が知られている。後加工法として反撥性とソフト感を向上するためウレタン樹脂、シリコン樹脂を付与したり、又キシミ感を表現するためアミノ酸系樹脂を付与するなどの方法が提案されている。又光沢に対しては、絹と類似の屈折率を持つポリマーをパッディング方式やコーティング方式で付与するなどの方法が提案されている。しかしながら、いずれも外観上の効果、あるいは耐久性に身劣りがする。

【0003】 一方、絹フィブロイン水溶液による処理も提案されているが、溶液の安定性特に剪断力に対する安定性が悪いという問題があり、更に加工布帛の風合が硬くなるという欠点や処理後の耐久性も悪いという問題がある。すなわち、通常の繊維加工において絹本来の光沢、風合、反撥性、吸湿性を発現することは困難であり天然の絹に近いものは見い出されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする問題点】 本発明は絹の物性を研究し微粉体状改質シルクパウダーに注目した結果、完

成したものである。本発明の目的は、絹の光沢、風合、反撥性、吸湿性を持ち、しかもそれらの性質の耐久性に優れた布帛を提供することである。他の目的は、斯る布帛を工業的容易かつ安価に製造する方法を提供することにある。

【0005】

【問題点を解決するための手段】 上述の目的を達成するために本発明は次の構成をとる。即ち第 1 番目の発明は、繊維表面に結晶化度を天然絹糸の 1/2 以下に改質した体積平均粒子径が 5 μ 以下である微粉体状改質シルクパウダーが布重量に対して 0.05 ~ 5.0 % 固着している特殊風合加工布帛を要旨とする。又、第 2 番目の発明は、かかる加工布帛の製造方法として結晶化度を天然絹糸の 1/2 以下に改質した体積平均粒子径が 5 μ 以下である微粉体状改質シルクパウダーの水または有機溶媒分散液或は合成樹脂エマルジョンを添加した液を布帛に付与し、乾熱又は湿熱処理することを特徴とする微粉体状改質シルクパウダー固着布帛の製造方法を要旨とし、第 3 番目の発明は、結晶化度を天然絹糸の 1/2 以下に改質した、体積平均粒子径が 5 μ 以下である微粉体状改質シルクパウダーの水または有機溶媒分散液に水溶性高分子重合体を添加した加工液を布帛に付与し、乾熱又は湿熱処理することを特徴とする、微粉体状改質シルクパウダー固着布帛の製造方法を要旨とする。

【0006】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明に於いて布帛とはポリエステル、ナイロン、アクリル等の合成繊維、綿、レーヨン、麻等のセルロース繊維、アセテート、トリアセテート等の半合成繊維、及び各種繊維の混紡、交織の織物、編物、不織布が挙げられる。

【0007】 本発明の、改質シルクパウダー固着布帛は、結晶化度を天然絹糸の 1/2 以下に改質した、体積平均粒子径が 5 μ 以下である微粉体状改質シルクパウダーが繊維表面に固着しているが、繊維の柔軟性及び風合を考慮すると、微粉体状改質シルクパウダーの付着量は布帛に対し高々 10 重量%であり、通常 0.05 ~ 5.0 重量%、好ましくは 0.1 ~ 5.0 重量%である。

【0008】 本発明に適用する合成樹脂エマルジョンは、好ましくはアクリル系樹脂エマルジョン、ウレタン系樹脂エマルジョンである。アクリル系樹脂エマルジョンは、アクリル酸エステル、アクリル酸、メタクリル酸アクリルアミド、グリシジルメタクリレート等の単独又は共重合体エマルジョン、又はこれ等の単独重合体の混合エマルジョンが挙げられる。ウレタン系樹脂エマルジョンは、公知の転相乳化による方法、ブロック・イソシアネートを用いる方法、界面重縮合反応等による方法で合成される。

【0009】 本発明の微粉体状改質シルクパウダー成分と合成樹脂エマルジョンとの配合割合は、加工布帛の風合を考慮すると微粉体状改質シルクパウダー成分は少なくとも 10 重量%混合することが必要であり、特に少な

くとも 30 重量%、就中、50 重量%以上のものが好ましい。合成繊維エマルジョン成分は少なくとも 10 重量%以上、特に 20 重量%以上が好ましい。微粉体状改質シルクパウダーと合成樹脂エマルジョン成分の割合は、風合或いは、耐久性等目的とする品質により適宜決定し得るが通常微粉体状改質シルクパウダー 50~80 重量%、合成樹脂エマルジョン成分 20~50 重量%のものが使用される。更に本発明に適用する、微粉体状改質シルクパウダーに柔軟剤、制電剤、防腐剤、調色剤、吸水剤、反応触媒等を必要に応じて添加してもよい。

【0010】本発明に適用する、水溶性高分子重合体は、親水性を有するモノマーを重合又は共重合させるか、高分子重合体に化学的に親水基を導入させる方法により得られ、特にポリアルキレンオキサイド単位を有する重合体が好ましく用いられる。例えばポリエチレングリコール-ポリエチレンテレフタレートブロック共重合体、ポリエチレングリコールモノ又はジアクリレートとアクリルアミドの共重合体、ポリオールとジイソシアネートとを反応させて得られるウレタンポリマー、及びエピクロロヒドリンとポリオールとを縮合して得られるエポキシ化合物等があげられる。更に上記水溶性高分子重合体は布帛に付与した後熱処理により硬化状態に移行するものをいう。

【0011】本発明の微粉体状改質シルクパウダー成分と水溶性高分子重合体成分の配合割合は、風合、耐久性等目的とする品質により適宜決定し得るが、通常微粉体状改質シルクパウダー成分 10 部に対して水溶性高分子重合体成分 5~20 部の割合で加工液を調製する。

【0012】本発明方法において、使用する精練絹原料は、まゆ、生糸、まゆ屑、生糸屑、ビス、揚り綿、絹布屑、ブーレット等を常法に従い必要に応じて活性剤の存在下、温水中で又は酵素の存在下温水中でセリシンを除去し乾燥したものを使用する。絹フィブロイン水溶液からの再生シルク粗粉体を製造する場合、絹原料の溶解に使用する溶媒は銅-エチレンジアミン水溶液、水酸化銅-アンモニア水溶液（シュワイサー試薬）、水酸化銅-アルカリ-グリセリン水溶液（ローエ試薬）、臭化リチウム水溶液、カルシウム或いはマグネシウム又は亜鉛の塩酸塩或いは硝酸塩又はチオシアン酸塩の水溶液、チオシアン酸ナトリウム水溶液が挙げられるが、コスト及び使用上の点からカルシウム又はマグネシウムの塩酸塩又は硝酸塩が好ましい。又これらの水溶液の濃度は使用する溶媒の種類、温度等により異なるが金属塩等の濃度は通常 10~80 重量%、好ましくは 20~70 重量%、特に好ましくは 25~60 重量%である。精練後の絹原料を前記水溶液よりなる溶媒に添加し、温度 60~95℃、好ましくは 70~85℃でニーダーの如き装置内で均一に溶解するが、液比は通常 2~50、好ましくは 3~30 である。

【0013】絹フィブロイン水溶液からのシルクの再生

は 3~20 重量%の絹フィブロイン水溶液を凝固性塩の混合、空気吹込み、等電点凝固、超音波処理及び速いずり変形速度での攪拌等の少なくとも 1 種により絹フィブロインを凝固析出せしめ、次いで脱水乾燥後粗粉砕することで行う。絹フィブロイン水溶液は凝固性塩を用いて凝固せしめる場合はこのまま使用し得るが他の凝固工程の場合には透析して使用しなければならない。凝固性塩を使用する場合でも透析することが好ましい。透析はセロファン膜に代表される透析膜や中空繊維を使用した透析器を用い、前記の塩類等をほぼ完全に除去する。凝固性塩を使用する場合は、例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、硝酸ナトリウム及び硝酸カリウム等の濃厚水溶液を混合攪拌して絹フィブロインを析出させる。（カルシウム塩溶媒で硫酸塩凝固の場合は硫酸カルシウムが共沈する。）濃厚水溶液の凝固性塩の濃度は絹フィブロイン水溶液との混合液の濃度が通常 5~10 重量%となるよう調整する。

【0014】空気吹込みは適宜な方法で液が泡出しないようにして行うが、通常絹フィブロイン水溶液 1 l に対し、通常 0.1 l/min 以上の空気量を吹込み、吹込時間は単位時間当りの空気量により異なるが通常 10 分以上行う。等電点凝固は絹フィブロイン水溶液を攪拌しながら塩酸及び硫酸等の無機酸、又は酢酸及びクエン酸等の有機酸を添加して pH を 4.5 に調整し、通常室温で 10 分間以上行う。超音波処理は超音波発生装置に絹フィブロイン水溶液を入れて、攪拌しながら通常 30 KHz 以上の超音波を通し、室温下 1 時間以上行い絹フィブロインを凝固せしめる。攪拌のみでも絹フィブロインは析出するがこの場合速いずり変形速度で行わねばならず通常 50/sec 以上、好ましくは 100/sec 以上のずり変形速度で実施する。攪拌時間は水溶液の濃度又はずり変形速度等により異なるが通常 1 時間以上でゲル化が行われる。この際攪拌時にメタノール又はエタノール或いはイソプロピルアルコール或いは又アセトンを混合することで β 構造率を 70% 程度まで向上させることができる。アルコール或いはアセトンの混合量は該水溶液に対して 1~100 重量%が適当である。

【0015】得られたゲル体は、脱水工程に供される。ここで遠心脱水機の使用が好ましく、本発明に係る安定なゲル体は、固形分に対し通常 100~500 重量%程度にまで脱水される。遠心脱水工程時に該ゲル体は、適度の大きさに破壊され続いて行われる乾燥により容易に絶乾状態にすることが出来る。乾燥は、常圧又は減圧下で温度 60~120℃で行う。

【0016】得られた再生シルク粗粉体は湿熱処理又は塩析処理で絹フィブロインの結晶構造の変換 ($\alpha \rightarrow \beta$) 及び結晶化促進を行う。湿熱処理は飽和蒸気下温度 50℃以上、特に 80~120℃で湿熱処理することが好ましい。該処理は脱水乾燥後の粉末の段階で行うことが出

来る。又塩析処理は乾燥前に塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、硝酸ナトリウム等の中性塩の例えば50℃以上の熱水溶液で実施する。

【0017】本発明方法において絹繊維を酸またはアルカリにより処理することでの脆化粗粉体の製造は、酸またはアルカリの0.1~1.0MOL/l水溶液に絹繊維を浸漬し実施する。処理温度は室温~90℃、処理時間は5分~60分、液比は5~30である。温度及び処理時間は適宜選べるが処理が過度になると絹繊維の脆化が進みすぎ溶解してしまつて収率が悪い。逆に脆化不足の場合、次工程の微粉砕で効率良く粉砕できず、場合によっては平均粒子径を5μ以下にするのが不可能の場合がある。

【0018】得られた再生シルク粗粉体、又は脆化シルク粗粉体は次いで、水又は有機溶媒を分散媒とする湿式粉砕で微粉砕する。湿式微粉砕機としてはコロイドミル、媒体攪拌ミル（商品名サンドミル、パールミル）、ボールミル等が使用できるが粉砕機の扱い易さ、粉体の性能の点等でボールミルが特に好ましい。該湿式ボールミル粉砕に於て、粗粉体の分散濃度は3~30%（重量）、ボール量はボールミル全容積の約1/2量使用する。分散濃度が小さい程速やかに平均粒子径が5μ以下になるが生産性が小さく経済的に3%（重量）が限界である。30%（重量）以上の場合粉砕中の流動が不良で数10時間粉砕しても平均粒子径が5μ以下にならない。粉砕時間は4時間~24時間の範囲で適宜決定されるが、平均粒子径として5μ程度に粉砕する場合で4時間、4μ程度に粉砕する場合で8時間、2μ程度に粉砕する場合で24時間である。但し、これは再生シルクの結晶化度、脆化シルクの脆化度、分散媒の充填量、分散濃度等で前後に若干変化する。ボールミル粉砕のボールは主として球状のものを使用するが棒状のものでも良い。球状のもので直径1m/m~5m/mのものを使用する。10m/m以上のボールでは平均粒子径5μ以下のパウダーの製造は困難である。

【0019】本発明方法は再生シルク粗粉体、又は脆化シルク粗粉体をボールミルで湿式粉砕する。即ち、分散媒として水又は有機溶媒を使用するが、有機溶媒として

は特に限定されないが、特にエタノール等のアルコール類、1,3-ブタンジオール等のポリオール類、ジオキサン等のエーテル類、アセトン等のケトン類、酢酸等の有機酸類、N,N-ジメチルホルムアミド等の非プロトン極性アミド系溶媒が適している。

【0020】斯くして得られたシルクパウダーの湿式粉砕物は白色の乳液状を呈している分散液で若干粘性がある。該分散液は分散液のまま用途に供しても良いし、溶媒留去又は濾別、乾燥し粉体にしても良い。粉体はそのまま使用しても良いし、使用の都度前記の分散媒で分散液にし用に供しても良い。いずれの場合でも、平均粒子径5μ以下の微粉体状改質シルクパウダー及び該パウダーの水或いは有機溶媒分散液が得られるが、特になめらかで均一な分散液の製造に本発明は有用である。

【0021】本発明において、微粉体状改質シルクパウダーの水または有機溶媒分散液或は合成樹脂エマルジョンを添加した液の布帛に対する付与方法は、特に限定されないが、パット法、スプレー法、及びローラ法等を適用することができる。又、微粉体状改質シルクパウダーの布帛に対する良好な接着性と均一な皮膜形成性を発現させるために、布帛に前処理、例えば、ポリエステル繊維にアルカリ処理、ナイロン繊維に酸処理あるいは、酸素、窒素、空気、アルゴン等無機ガス系にて低温プラズマ処理を行なってもよい。微粉体状改質シルクパウダーを付与した布帛は乾燥し、更に乾熱又は湿熱処理を行うことにより強固な皮膜を形成することができる。そして乾熱処理は120℃以上好ましくは150℃以上で、湿熱処理は90℃以上好ましくは110℃以上で実施する。その後、必要に応じて温水で洗浄してもよい。洗浄によって適度の揉み作用が加わり、繊維間の接着性の緩和が行われ、ソフトに仕上り風合が向上する。

【0022】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。実施例に示す部とは重量部を、結晶化度以外の%とは重量%を意味する。また実施例中の数値の基本となる試験方法は次の通りである。

(1)

【数1】

$$(1) \text{増量率}(\%) = \frac{\text{処理後の重量} - \text{処理前の重量}}{\text{処理前の重量}} \times 100$$

(2) 風合 KES 風合試験機（加藤鉄工所（株）製）にて測定、婦人外衣用薄地の基準でハンドバリュー値にて表示。

(3) 吸水性 JIS L-1096A 滴下法
JIS L-1096B バイレック法

(4) 洗濯試験 JIS L-0217 103法

【0023】実施例1

絹フィブロイン原料として絹紡績屑を用いて、これの100gr.をマルセル石けん30gr.、水3000gr.の溶液で95~98℃において3時間攪拌精練し、残膠を0.1%以下にまで減少させ、水洗後80℃で熱風乾燥した。塩化カルシウム(CaCl₂・2H₂O)100gr.に水100gr.を混合して38重量%塩化カルシウム水溶液200gr.を調製して110℃に

加熱した。これに精練ずみの絹紡屑40gr.をニーダを用いて5分間で攪拌しながら投入後、さらに30分間攪拌し完全に溶解させた。次に、内径200 μ 、膜厚20 μ 、長さ500mmの再生セルロース系中空糸を2000本束ね、この両端を中空穴を閉塞することなく集束固定(シール)したホローファイバー型の透析装置を用いて、前記溶解液を0.1l/時間の割合で流入させて脱イオン水を用いて透析し、フィブリン水溶液を得た。該フィブリン水溶液のフィブリン濃度は6.5%で、残留塩化カルシウムは0.001%であった。得られたフィブリン水溶液500gr.を100/sec以上のずり変形速度を与えるように攪拌羽根で高速で攪拌した。攪拌を2~3時間続けると、次に絹フィブリン粒子が析出し、ついには全体が小さなゲル粒子(結晶化度15%、 β 構造率58%)の集合体として固まり水と分離し絹フィブリンはほぼ100%の収率で再生する。さらに高速攪拌を続け、次いで30%の濃厚硫酸水溶液を約40gr.混合し、さらに1時間攪拌し絹フィブリン結晶の $\alpha \rightarrow \beta$ 化処理を行なった結果、ゲル体は小さな粒子状に解砕された。次いで、ゲル体を濾別し、水洗後105℃で2時間乾燥した結果32gr.の再生シルク粗砕体が得られた(結晶化度49%、 β 構造

率100%)。該粗粉体30gr.を水または有機溶媒270gr.に混合し、1lの硬質磁器製のボールミルで室温で24時間湿式粉碎した。ボールは3mm径の硬質磁器製のものを500ml混合した。粉碎で得られた微粉体状改質シルクパウダーの水分散液は白色のエマルジョン状で非常になめらかな感触であった。これを遠心沈降式粒度分布測定装置(島津製作所SA-CP3形)で測定した結果粒度分布は0.33~4.68 μ であり、平均粒子径は2.13 μ であった。このものは、この10%分散液をメスシリンダーに取り1週間静置したが、水層とパウダー層の分離が全く認められず分散状態は非常に安定であった。上記微粉体状改質シルクパウダーの10%水分散液10部、ウレタン系樹脂エマルジョンとして大日本インキ(株)製ボンディック1610(固形分40%含有)1部を水に分散させ全量が100部になるよう調製した処理液にポリエステル織物(薄地)を浸漬しピックアップ率80%に絞り、120℃で予備乾燥しHTスチマーで温度110℃、蒸気量0.5kg/cm²で10分間処理を行った。次に実施例1の増量率と風合(ハンドバリュー値)を表1に示す。

【表1】

		増量率	ハンドバリュー値					
			コシ	ハリ	フクラミ	シャリ	キシミ	シナヤカサ
実施例	初期	1.13%	5.98	4.91	4.81	5.85	5.04	6.72
	洗濯10回	1.02%	5.58	4.36	4.27	5.72	4.81	6.55
未加工			5.20	4.09	4.62	6.19	4.32	7.33

表1より実施例1で得られた製品は洗濯による加工剤の脱落も少なく、風合はコシ、ハリ、キシミ感のあるシルキーなものであった。

【0024】実施例2

実施例1に準じ分散媒体の水を有機溶媒に代えて24時間かけて湿式ボールミル粉碎して得た微粉体状改質シルクパウダーの10%有機溶媒分散液20部を同じ有機溶

媒で全量が100部になるよう調製した処理液にナイロンのパンティーストッキングを浸漬しピックアップ率40%に絞り、スチームセッターで115℃60秒スチーム処理を行なった。次に実施例2の増量率と風合(手触り)を表2に示す。

【表2】

	有機溶媒	増量率	風合 (手触り)
実施例 2 - (1)	エタノール	0.83%	軟く、シルキー調
" (2)	1,3-ブタンジオール	0.74%	"
" (3)	ジオキサン	0.66%	"
" (4)	アセトン	0.63%	"
" (5)	N, N-ジメチルホルムアミド	0.77%	"

【0025】実施例 3

生糸を実施例 1 に準じて、精練して製造した精干綿を、0.50 Mol/l 濃度の水酸化ナトリウム水溶液に液比 1:20 で浸漬し、80℃で30分間処理した。処理後、水洗乾燥して得た脆化粗粉体 (結晶化度 45%, β 構造率 98%) 30 gr. を実施例 1 に準じて、水媒体で湿式ボールミル粉碎し、微粉体状脆化シルクの分散液を製造した。上記微粉体状改質シルクパウダーの 5% 水分散液 20 部、アクリル系樹脂エマルジョンとして大日本インキ (株) 製ボンコート R-3020 (固形分 45

%) 1 部を水に分散させ、更にブロック型 N, N, N-ジステアリルメチルアミノポリエチレングリコールエーテル化ポリエステル第 4 級アンモニウム塩 10% 液 5 部を加え全量が 100 部になるように調製した処理液にポリエステル加工糸織物を浸漬しピックアップ率 50% に絞り、120℃で予備乾燥し 160℃で2分間熱処理を行った。次に実施例 3 の増量率と風合 (手触り) 及び吸水性を表 3 に示す。

【表 3】

		増量率	風 合 (手触り)	吸水性	
				滴下法	パイレック法
実施例 3	初 期	0.91%	軟く、シルキー	4.5 秒	86mm
	洗濯10回	0.83%	"	8.3 秒	92mm
未加工				12.0<秒	88mm

表 3 より改質シルクパウダー分散液に吸水性化合物を添加して吸水性を得ることができる。

【0026】実施例 4

微粉体状改質シルクパウダーの 10% 水分散液 15 部、ポリオキシエチレン (23 モル%)、メタクリレート (40 モル%)、メタクリル酸 (40 モル%)、エポキシ変性メタクリレート (15 モル%) からなるアクリル

酸共重合体 (固形分 30%) 3 部及び水を混合して全量が 100 部になるように調製した加工液にポリエステル薄地織物を浸漬しピックアップ 60% に絞り 120℃で予備乾燥し、HT スチーマで温度 110℃蒸気量 0.5 kg/cm² で 10 分間処理を行った。次に実施例 4 の増量率と風合を表 4 に示す。

【表 4】

		増量率	風合 (ハンドバリュー値)					
			コシ	ハリ	フク ラミ	シャ リ	キシ ミ	シナヤ カサ
実施例4	初 期	1.34	6.35	5.82	4.94	5.62	4.71	6.11
	洗濯10回	1.17	6.05	5.60	4.62	5.17	4.20	6.43
未加工	—	—	5.49	4.67	4.79	4.52	3.99	6.82

表4より実施例4で得られた製品は洗濯による加工剤の脱落も少なく風合はコシ、ハリ、シャリ、キシミ感のあるシルキーなものであった。

【0027】実施例5

微粉体状改質シルクパウダーの10%水分散液20部、ポリオキシエチレン(23モル%)、メタクリレート(40モル%)、メタクリル酸(40モル%)、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド(6モル%)、アクリル 20

アミド(9モル%)からなるアクリル酸共重合体(固形分30%)3部及び水を混合して全量が100部になるように調製した加工液にポリエステルトリコットを浸漬しピックアップ100%に絞り、120℃で予備乾燥し、160℃で2分間乾熱処理を行った。次に実施例5の風合(手触り)と吸水性を表5に示す。

【表5】

		風 合	滴下法	バイレック法
実施例5	初 期	軟く、シルキー調	1.0> (秒)	106(cm)
	洗濯10回	"	2.0 (秒)	94(cm)
未加工	—	ヌメリ感	120< (秒)	85(cm)

【0028】実施例6

微粉体状改質シルクパウダーの10%水分散液15部、プロピレンオキシドとエチレンオキシドのブロック共重合ポリエーテルジオールとヘキサメチレンジイソシアネートからなるウレタンプレポリマーの重亜硫酸塩の30%水溶液2部、トリエチルアミン0.1部及び水を混合して全量が100部になるように調製した加工液にポリエステル薄地織物を浸漬しピックアップ60%に絞り120℃で予備乾燥し、160℃で2分間乾熱処理を行っ

30 た。更に、比較例1として微粉体状改質シルクパウダーの10%水分散液15部、ウレタン系樹脂エマルジョンとして大日本インキ(株)製ボンディック1610(固形分40%)1部を水に分散させ全量が100部になるよう調製した加工液を用いてポリエステル薄地織物を実施例6と同様の処理を行った。次に実施例6と比較例1の風合(手触り)と吸水性を表6に示す。

【表6】

		風 合	滴下法	バイレック法
実施例6	初 期	軟く、シルキー調	1.0> (秒)	101(mm)
	洗濯10回	"	3.1 (秒)	93(mm)
比較例1	初 期	"	27.6 (秒)	89(mm)
	洗濯10回	"	70.8 (秒)	87(mm)

表5及び表6より実施例5及び実施例6で得られた製品は軟く、シルキーな風合と吸水性を示していた。

【0029】実施例7

微粉体状改質シルクパウダーの10%有機溶媒分散液20部、プロピレンオキシドとエチレンオキシドのブロック共重合ポリエーテルジオールとヘキサメチレンジイソシアネートからなるウレタンプレポリマーの重亜硫酸塩の30%水溶液4部、トリエチルアミン0.1部及び水を混合して全量が100部になるように加工液を調製した。該加工液にポリエステルトリコットを浸漬し、ピックアップ80%に絞り120℃で予備乾燥し、160℃

で2分間乾熱処理を行った。上記処理を行ったポリエステルトリコットは更に40～50℃の温水を用いて湯洗し、脱水-乾燥を行った。比較例7として実施例7と同じ微粉体状改質シルクパウダーの有機溶媒分散液20部に水を加えて全量を100部とした加工液にポリエステルトリコットを実施例7と同じ処理を行った。表7に実施例7と比較例7の風合（手触り）と吸水性（滴下法）を示す。

【表7】

	有機溶媒	風合（手触り）	滴下法
実施例7-(1)	エタノール	軟く、シルキー調	1.0> (秒)
" -(2)	1.3-ブタンジオール	"	"
" -(3)	ジオキサン	"	"
" -(4)	アセトン	"	"
" -(5)	N, N-ジメチルホルムアミド	"	"
比較例7-(1)	エタノール	軟く、シルキー調	120< (秒)
" -(2)	1.3-ブタンジオール	"	"
" -(3)	ジオキサン	"	"
" -(4)	アセトン	"	"
" -(5)	N, N-ジメチルホルムアミド	"	"

【0030】

【発明の効果】本発明は天然絹糸を再結晶法又は脆化法により結晶化度を天然絹糸の1/2以下に改質することで、各種配合剤としての用途で分散媒や他の添加物質との親和性を改善するとともに粉体構造を多孔質にすることで、粉碎性を改善し密度を小さくする効果がある。この結果、天然絹糸の場合と異なりボールミルによる湿式粉碎で極めて容易に5μ以下に微粉碎することができ、得られた分散液の分散性及び経時的な分散安定性

が非常に良好であり、繊維加工に適用し、特殊風合加工として、シルクタッチの好ましい感触の製品が得られる。さらに本発明は微粉体状改質シルクパウダーを繊維加工に適用するに当り、水溶性高分子重合体の添加によって微粉体状改質シルクパウダーを布帛に固着する効果と同時に得られる製品に吸水性を付与することができ、しかも固着性、吸水性共に洗濯耐久性の優れた布帛を提供することができる。

フロントページの続き

- (72) 発明者 音居 清
大阪府吹田市青山台 3 丁目 3 番 9 号
- (72) 発明者 伊黒 敏裕
滋賀県長浜市鐘紡町 1 - 39